UEBER

PARATOLYL-α-KETONCARBONSÄURE

UND IHRE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

KARL KROSEBERG

aus HAMELN a. WESER.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

UEBER

PARATOLYL-α-KETONCARBONSÄURE

UND IHRE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

KARL KROSEBERG

aus HAMELN a. WESER.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1887.

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0072

Seit einiger Zeit hat man sich im hiesigen Universitätslaboratorium mit der Darstellung von Ketonsäuren durch Oxydation alkylierter, fettaromatischer Ketone beschäftigt. Man hat dabei durch eine Reihe von Untersuchungen die Gesetzmässigkeit gefunden, dass dieselben nur dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus den gleich viel Kohlenstoffatome enthaltenden Ketonen entstehen, wenn das Alkyl sich am Benzolkern in Orthostellung zur Ketonbildung befindet. Auf diese Weise ist man von alkylierten Acetophenonen zu α-Ketoncarbonsäuren, von Aethyl- und Propylketonen mit Seitenketten in Orthostellung zu β- und γ-Ketonsäuren gelangt. Die direkte Oxydation findet jedoch nicht statt, falls die Seitenketten am Kern in Meta- oder Parastellung stehen; diese Verbindungen gehen dabei unter Kohlensäureabspaltung in substituierte Benzoësäuren über.

Es war nun interessant zu erfahren, ob sich die Bildung der Isomeren auf einem anderen, durch die Theorie angedeuteten Wege erreichen liesse.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus habe ich die Paratolyl-α-Ketoncarbonsäure aus Toluol, Chloroxalsäureäthylester und Aluminiumchlorid dargestellt. L. Roser[1]) hat angegeben, die gleiche Ketonsäure mittelst des Chloroxalsäureamylesters erhalten zu haben, indess hatte Anschütz[2]) kurz vorher, ehe ich meine Untersuchungen begann, gezeigt, dass nach dem von Roser angegebenen Verfahren aus Oxalsäurediamyläther und Phosphorpentachlorid gar nicht der Chloroxalsäurediamylester, sondern eine Verbindung von der Constitution:

$$\begin{array}{l} COO\ C_5H_{11} \\ | \\ CCl_2OC_5H_{11} \end{array}$$

entsteht. In gleicher Weise verläuft zunächst, wie Anschütz gefunden hat, die Reaction mit dem Aethyläther, beim Erhitzen spaltet sich jedoch das Molekül in Chloräthyl und Chloroxalsäurediäthylester.

Nach neueren, noch nicht veröffentlichten Untersuchungen, welche Herrn Prof. Claus privatim mitgeteilt worden sind, findet beim Erhitzen von Dichloroxalsäurediamyläther auch eine teilweise Zersetzung, wie bei der Aethylverbindung, statt; es ist also wahrscheinlich, dass Roser die Ketonsäure in geringer Menge erhalten hat. Ich habe dieselbe in

---

[1]) Berl. Ber. XIV, 1750.

[2]) Berl. Ber. XIX, 2158.

grösserer Quantität dargestellt und ihre Eigenschaften und Derivate näher untersucht.

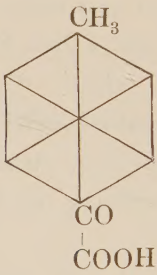
Chloroxalsäureäthylester.

Derselbe wurde nach dem von Richter angegebenen Verfahren gewonnen. 1 Mol. Oxalsäurediäthyläther wurde mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid am Rückflusskühler erhitzt, bis das siedende Gemenge keine Chloräthylentwickelung mehr zeigte. Am besten erkennt man dieses daran, dass ein Hauch gegen die Oeffnung des Kühlers keine Nebel mehr bildet.

Es empfiehlt sich mit grösseren Mengen zu arbeiten.

Wendet man bei der fractionierten Destillation den Linnemannschen Dephlegmator an, so gelingt es leicht, den Ester vom gebildeten Phosphoroxychlorid zu trennen. Um die letzten Spuren desselben fortzuschaffen, leitet man bei der nochmaligen Destillation einen trockenen Kohlensäurestrom durch den Apparat. Der Chloroxalsäureester geht dann als scharf riechende Flüssigkeit bei 131° bis 132° C. über.

Darstellung der Paratolyl-α-Ketoncarbonsäure:



Betreffs der Ausbeute ist es natürlich auch hier, wie bei der analogen Darstellung der Ketone, erforderlich, jeglichen Zutritt von Wasser zu der Reaction zu vermeiden. Man wendet daher gut getrocknete Gefässe, einen Kolben mit eingeschliffenem Kühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr an.

Zunächst wurde nun das Aluminiumchlorid, etwa die gleiche Gewichtsmenge wie die des nachher hinzuzufügenden Esters, in den Kolben gebracht und mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff überschichtet. Nachdem sodann ein Ueberschuss an reinem Toluol hinzugethan und durch den aufge-

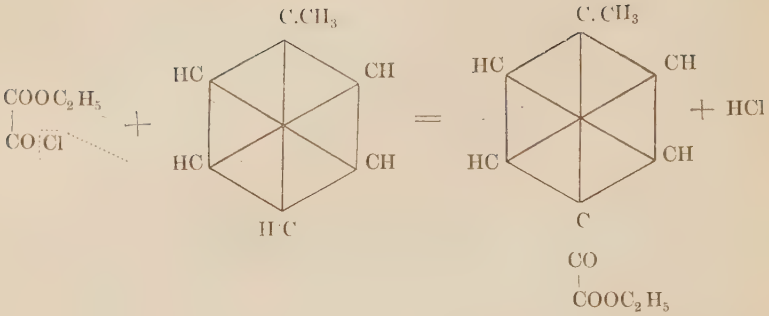
setzten Kühler etwas von dem Chloroxalester eingegossen war, begann alsbald eine lebhafte Salzsäureentwickelung, welche durch successives Nachgiessen der abgewogenen Menge des Esters im Gange gehalten wurde.

Sobald die Einwirkung nachgelassen hat, wird der Apparat in das Sonnenlicht gesetzt, wo nochmals eine Gasentwickelung beginnt, welche längere Zeit andauert. Schliesslich erwärmt man noch mehrere Stunden gelinde auf dem Wasserbade, jedoch so, dass der Schwefelkohlenstoff nicht zum Sieden kommt. Dann zersetzt man die Aluminiumverbindung mit Wasser, hebt die Schwefelkohlenstoffschicht, in welcher der gebildete Ester der Ketoncarbonsäure gelöst ist, ab, extrahiert die saure Thonerdelösung nochmals mit Aether und verseift den Ketonsäureester durch Kochen mit Sodalösung.

Um von etwa beigemengtem Salz der Oxalsäure zu trennen, wird die Natronverbindung in Wasser gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die freie Säure mit Aether ausgeschüttelt. Durch Kochen mit in Wasser suspendiertem, kohlensaurem Kalk wird dieselbe dann in das Kalksalz übergeführt und dessen Lösung von dem unlöslichen oxalsauren Kalk abfiltriert.

Zur Gewinnung der freien Säure ist endlich das Kalksalz wieder mit Salzsäure zu zersetzen.

Die Synthese des Esters findet nach folgender Gleichung statt:



Was die Ausbeute anbetrifft, so ist zu erwähnen, dass dieselbe von einer trockenen, hellen Witterung in hohem Grade begünstigt wird. Unter letzteren Umständen erhielt ich aus 75 gr. Ester 50 gr. Säure, entsprechend 66 % Der Theorie nach hätten 90 gr. entstehen sollen.

Die

p-Tolylglyoxylsäure

scheidet sich aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze beim Zersetzen derselben mit Säuren als Oel ab, welches erst beim vollkommenen Trocknen über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse erstarrt. Die abgepressten Krystalle zeigen, auch nach der verschiedenartigsten Reinigung, keinen scharfen Schmelzpunkt. Nach dem Trocknen im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur ganz geruchlos, entwickeln sie beim Erwärmen auf etwa 80° C. den charakteristischen Geruch nach p-Toluylaldehyd und fangen an weich zu werden; bei 95° C. ist ein Teil flüssig

und, wenn man nicht zu langsam erwärmt, so ist bei 100° C. alles geschmolzen.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn etc. leicht löslich, auch von heissem Wasser wird sie etwas gelöst, in kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Mit ungespanntem Wasserdampf ist sie nicht flüchtig, wird auch von demselben, wenn er luftfrei ist, nicht verändert; beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf tritt vollständige Zersetzung ein.

0,2242 gr. der über Kalk im Exsiccator getrockneten, aus Aether umkrystallisierten Säure lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5407 gr. CO_2, entsprechend 0,1474 gr. C und 0,1023 gr. H_2O, entsprechend 0,0113 gr. H.

Berechnet für $C_9H_8O_3$:	Gefunden:
65,85 % C	65,74 % C
4,87 % H	5,04 % H

Von den Salzen der p-Toluylameisensäure sind die Alkaliverbindungen leicht in Wasser löslich, schwieriger die der Erdalkalien und schwer die Salze der Schwermetalle.

Das Ammonium- und das Silbersalz zersetzen sich schon bei 100° C.

Kalisalz:

$$\overset{1}{CH_3}\,C_6H_4\,\overset{4}{CO}\,COOK.$$

Zur Darstellung desselben versetzt man die Ketonsäure zweckmässig mit einer unzureichenden Menge in kaltem Wasser gelösten, kohlensauren Kalis. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung filtriert man von dem Ueberschuss der Säure ab, engt das Filtrat bis zur Concentration ein und lässt über Aetzkalk auskrystallisieren. Das Salz scheidet sich dann in perlmutterglänzenden, schuppigen Krystallen ab.

Natronsalz:

$$\overset{1}{CH_3}\,C_6H_4\,\overset{4}{CO}\,COONa.$$

Auf die gleiche Weise wie das Kalisalz gewinnt man in kleinen, glänzenden Blättchen die Natronverbindung. Dieselbe enthält Krystallwasser, verliert dasselbe teilweise aber schon bei gewöhnlicher Temperatur über Aetzkalk. Es scheint auf 2 Mol. des Salzes 1 Mol. H_2O zu kommen, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0,5371 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° bis 120° C.:

0,017 gr. H_2O, entsprechend 3,16 %.

II. 0,4105 gr. nahmen bei 120° C. um 0,0145 gr. = 3,53 % ab.

Berechnet für $^1/_2$ Mol. Krystallwasser:
4,61 % H_2O.

Das

Kalksalz:

$$(\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}O\ .\ COO)_2\ Ca + 1\ H_2O$$

wurde erhalten, indem die Ketonsäure, in Wasser suspendiert, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk zusammengebracht wurde. Das Gemenge wurde zunächst einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf kocht man, um der vollständigen Umsetzung sicher zu sein, mit Dampf; denn die Säure bedarf immerhin längere Zeit zur Neutralisation, weil sie sich nur in viel siedendem Wasser löst. Den überschüssigen kohlensauren Kalk filtriert man darauf ab, engt das Filtrat ein, bis sich auf der Oberfläche eben eine Haut zu bilden beginnt, und lässt über Aetzkalk stehen. Das Salz scheidet sich dann in kleinen, undeutlichen Krystallschüppchen ab, welche 1 Mol. H_2O zu enthalten scheinen.

Krystallwasser-Bestimmung.

Bei 110° bis 120° C. verloren 1,6162 gr. des lufttrockenen Salzes 0,075 gr. H_2O, entsprechend 4,64 %.

Berechnet für 1 Mol. Krystallwasser 4,68 %.

Das

Barytsalz:

$$(\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}O.\ COO)_2\ Ba$$

scheidet sich aus der genügend, bis zur Bildung einer Krystallhaut concentrierten Lösung in charakteristischen, aus schmalen, durchsichtigen Blättchen gebildeten warzenförmigen Krystallen, sowohl beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung, wie auch beim langsamen Eindunsten der kaltgesättigten Lösung, aus.

Durch Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung in feinen mikroskopischen, seidenglänzenden Nadeln gefällt.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,3317 gr. des Salzes verloren im Trockenschrank bei 120° C. kein Krystallwasser.

Barium-Bestimmung.

0,1505 gr. des getrockneten Salzes gaben beim Abglühen und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,0753 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0442 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
29,58 % Ba.	29,36 % Ba.

Nur schwierig vermag die p-Tolylglyoxylsäure aus Kupfer- und Bleicarbonat die Kohlensäure aus-

zutreiben Mit schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Blei fallen aus der Lösung des Natronsalzes der p-Toluylameisensäure das Kupfersalz als grüner und das Bleisalz als weisser Niederschlag.

Aethylester:

$$\overset{1}{C}H_3\,C_6H_4\,\overset{4}{C}O\,COO\,C_2H_5.$$

Leitet man in die äthyl-alkoholische Lösung der Säure trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung, verjagt dann den überschüssigen Alkohol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade, so hinterbleibt der Ester als ein gelblich gefärbtes, angenehm fruchtartig riechendes Oel. Der Destillation unterworfen, geht dasselbe bei 260° bis 270° C. über.

Das Säurechlorid und das Amid der Ketonsäure ist weiter unten beschrieben.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zum Nachweis, dass der Ketoncarbonsäurerest bei der Chloraluminiumreaction in Parastellung zur Methylgruppe an den Benzolkern getreten ist, wurden zwei Oxydationen mit übermangansaurem Kali ausgeführt.

Die verdünnte, alkalische Lösung der Tolylglyoxylsäure wurde zunächst mit einer Chamäleonlösung versetzt, so dass für ein Molekül derselben genau ein disponibles Sauerstoffatom vorhanden war.

Die Reaction wurde durch häufiges Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach dem Abfiltrieren vom Braunstein wurde das Natronsalz des Oxydationsproduktes mit Salzsäure zersetzt und dieses mit Aether ausgeschüttelt. Eine Schmelzpunktbestimmung desselben liess die Paratoluylsäure erkennen.

Ebenso leicht gelingt es mit entsprechend mehr übermangansaurem Kali auch noch die Methylgruppe des Tolylrestes in die Carboxylgruppe überzuführen. Man erhält dann die Terephtalsäure

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Paratolyl-α-Ketoncarbonsäure.

Die Ketonsäure wurde mit zwei Molekülen Phosphorpentachlorid in einer Schale zusammengerieben, so dass ausser der Hydroxylgruppe auch noch der Sauerstoff der ketonbildenden Gruppe eventuell durch Halogen vertreten werden konnte.

Es trat unter heftiger Wärmeentwickelung eine lebhafte Reaction ein. Um dieselbe vollständig zu beendigen, erhitzte ich das Gemenge in einem Kölbchen im Oelbade auf 120° C., indem zugleich das dabei gebildete Phosphoroxychlorid durch einen trockenen Kohlensäurestrom abgesaugt wurde. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung unverändertes Phosphorsuperchlorid in Krystallen ab; von demselben wurde abgegossen und mit dem rohen Reactionsprodukt verschiedene Versuche angestellt.

I. Versuch.

Das reine Säurechlorid durch Destillation zu gewinnen misslang.

Schon bei 120° C. war eine Bräunung des Gemisches eingetreten, welche bei 130° bis 140° C. in eine vollständige Verkohlung überging. Ebensowenig war es möglich, im luftverdünnten Raum einen Erfolg zu erzielen.

Es wurde zu dem Zwecke der Apparat mit der Bunsenschen Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt und, um das Schäumen der Flüssigkeit zu verhindern, durch den Verschluss des Siedegefässes eine feine Capillarröhre in dieselbe eingeführt, welche einen schwachen Luftstrom vermittelte. Trotzdem der Luftdruck nur 55 mm betrug, war doch eine Temperatur von über 100° C. erforderlich, um den Kolbeninhalt zum Sieden zu bringen, wobei dann wieder Zersetzung eintrat.

Vermittelst des

II. Versuchs

beabsichtigte ich, mir durch Ueberführung des Säurechlorids in den entsprechenden Ester einen Einblick in den Verlauf der Reaction zu verschaffen.

Zu diesem Zweck wurde das rohe Chlorid mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung des entstandenen Esters in viel kaltes Wasser gegossen. Es schied sich dieser dabei am Boden des Gefässes als schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Mit dem Scheidetrichter vom Wasser getrennt, wurde der Ester in Chloroform gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abfiltrieren

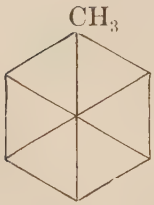
und Abdunsten des Lösungmittels war es uumöglich, denselben zur Krystallisation zu bringen oder durch Destillation zu reinigen. Selbst im luftverdünnten Raum, wobei in gleicher Weise wie bei Versuch I. verfahren wurde, zersetzte er sich, sobald die Siedetemperatur erreicht wurde.

Vielleicht ist dieses durch die beigemengten Phosphorverbindungen bedingt.

III. Versuch.

Die Reactionsmasse wurde in Benzol gelöst und in die siedende Lösung längere Zeit Ammoniak eingeleitet: Chlorammonium schied sich sogleich in dichten Flocken ab. Von demselben wurde abfiltriert und der Kohlenwasserstoff an der Luft abgedunstet. Es hinterbleibt dann eine stark verschmierte, krystallinische Masse, welche äusserst schwierig zu reinigen ist. Erst nach wiederholtem Umkrystallisieren und Auswaschen der Schmiere mit wenig Alkohol war es möglich, ein zur Analyse brauchbares Produkt zu erhalten. Dasselbe bildet aus Alkohol krystallisiert schöne, durchsichtige, gelb gefärbte, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 166° C. (uncorr.) liegt.

Wäre auch der Sauerstoff des Ketoncarbonylrestes durch Chlor ersetzt worden, so hätte beim Behandeln mit Ammoniak eine Amidoimidverbindung von der Constitution:



entstehen müssen. Die folgende Stickstoffbestimmung indess zeigt, dass sich einfach das Amid der Ketonsäure gebildet hat.

0,36 gr. mit Kupferoxyd gemischter Substanz lieferten beim Verbrennen im Kohlensäurestrome

30,6 cc N;

es berechnen sich hieraus nach der Formel:

$$G = \frac{V\ (h-w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ .\ t)} \times 0{,}0012562,$$

worin:

V = das beobachtete Volumen in Cubikcentimetern 30,6 cc,

t = die Temperatur 13,5° C.,

w = die Spannung des Wasserdampfes bei 13,5° C. 11,5 und

h = der Barometerstand 736 mm ist:

0,0349 gr. N.

In Procenten ausgedrückt enthält die Substanz 9,69%.

Die Formel:

$$\overset{1}{C}H_3\,C_6H_4\,\overset{4}{C}OCO\,NH_2$$

verlangt 8,58 %, während der Körper:

$$\overset{1}{C}H_3\,C_6H_4\,\overset{4}{C}NH\,CO\,NH_2$$

17,28 % N enthalten würde.

Wegen Mangel an Material war es mir unmöglich, eine zweite Stickstoffbestimmung auszuführen, indess beweisen obige Zahlen zur Genüge, dass nur ein Halogenatom in die Säure eingetreten ist.

Eine höhere Temperatur bei der Reaction anzuwenden, ist wegen der Unbeständigkeit der Säure nicht zulässig.

Paratolyloxyessigsäure:

Durch Reduction der Ketonsäure mit gelinde wirkenden Reductionsmitteln erhält man die Paratolyloxyessigsäure.

Am besten wird zur Darstellung dieser p-Methylmandelsäure die p-Tolylglyoxylsäure in Alkohol gelöst, dann Wasser zugefügt, bis eben eine Trübung eintritt, und darauf wieder mit einigen Tropfen Alkohol geklärt: Nach und nach setzt man dann einen Ueberschuss an Natriumamalgam hinzu und schüttelt das Gemenge möglichst häufig um.

Die Wasserstoffentwicklung beginnt in der alkalischen Lösung bald nachzulassen; es wird daher von Zeit zu Zeit mit etwas verdünnter Säure vorsichtig neutralisiert.

Nachdem alles Amalgam zersetzt ist, wird vom Quecksilber abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Aus dem Rückstand extrahiert man die p-Tolylglycolsäure mit Aether.

Dieselbe krystallisiert aus heissem Wasser in schönen, grossen, tafelförmigen Krystallen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nicht aber in Ligroïn und nur wenig in kaltem Wasser löslich sind und bei 145° bis 146° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2365 gr. lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,5654 gr. CO_2, entsprechend 0,1542 gr. C und 0,13 gr. H_2O, entsprechend 0,0144 gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
65,06 % C	65,20 % C
6,02 % H	6,08 % H.

Reduction der p-Tolylglyoxylsäure mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung.

Um zu sehen, wie weit die Reduction mit diesem Mittel geht, wurde die Ketonsäure in concentriertem Ammoniakwasser gelöst und der Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen nach und nach zugefügt. Einige Tage überliess ich die Reaction in

der Kälte sich selbst und erwärmte darauf auf dem Wasserbade vorsichtig, zuletzt stärker, bis alles überschüssige Ammoniak entwichen war.

Das in Lösung befindliche Ammoniumsalz der reducierten Säure wurde mit Salzsäure zersetzt, und die freie Säure mit Aether ausgeschüttelt. Das Reactionsprodukt wurde der fractionierten Krystallisation unterworfen und es zeigte sich dabei, dass die Reduction auch hier nur bis zur Bildung der p-Tolylglycolsäure gegangen war, indem jede Fraction den Schmelzpunkt derselben 145° C. hatte.

Die Salze dieser p-Methylmandelsäure bieten nur wenig Charakteristisches.

Das

Kalisalz:

$$\overset{1}{CH_3}\,C_6H_4\,\overset{4}{CHOH}\,COOK + {}^1/_2\,H_2O$$

entsteht durch vorsichtige Neutralisation der Alkoholsäure mit kohlensaurem Kali. Nach dem Abdunsten der Lösung hinterbleibt dasselbe in schlecht ausgebildeten, blättrigen Krystallen, welche $^1/_2$ Mol H_2O zu enthalten scheinen. Teilweise verlieren sie dasselbe schon im Exsiccator über Aetzkalk.

Krystallwasser-Bestimmungen.

I. 3,1342 gr. erlitten bei 120° C. einen Gewichtsverlust von 0,1242 gr. = 3.96 %.

II. 3,4140 gr. verloren bei 120° C.: 0,135 gr. H_2O, entsprechend 3,95 %.

Berechnet für $^1/_2$ Mol. 4,22 % H_2O.

Das

Natronsalz:

$$^{1}CH_3\ C_6H_4\ ^{4}CHOH\ COONa,$$

auf dieselbe Weise wie die Kaliverbindung dargestellt, ähnelt diesem in seiner schuppigen, blättrigen Structur sehr, enthält jedoch kein Krystallwasser.

Paratolyloxyessigsaures Calcium:

$$(^{1}CH_3\ C_6H_4\ ^{4}CHOH\ COO)_2\ Ca.$$

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk gekocht, bis sie neutral reagierte und bis sich keine Kohlensäureentwickelung mehr zeigte. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung schied sich das Salz in schuppigen Blättchen ab.

Krystallwasser enthält dasselbe nicht.

Paratolyloxyessigsaurer Baryt:

$$(^{1}CH_3\ C_6H_4\ ^{4}CHOH\ COO)_2\ Ba + {}^1/_2\ H_2O.$$

Aus der concentrierten Lösung des durch Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf die Alkohol-

säure erhaltenen Salzes krystallisiert dasselbe wie das Kalksalz in schuppigen Aggregaten, welche $^1/_2$ Mol. H_2O zu enthalten scheinen.

Krystallwasser-Bestimmungen.

I. 1,2057 gr. verloren bei 120° C. 0,0238 gr H_2O, entsprechend 1,97 %.

II. 0,6470 gr. erlitten bei 120° C. getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0118 gr. = 1,82 %.

Für $^1/_2$ Mol. Krystallwasser berechnen sich: 1,89 %.

Barium-Bestimmung.

0,1975 gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben:

0,0981 gr. $BaSO_4$ = 0,0576 gr. Ba
oder 29,16 % Ba.

Berechnet:	Gefunden:
29,33 % Ba.	29,16 % Ba.

Das Kupfer- und das Bleisalz werden ersteres als grüner, letzteres als weisser Niederschlag durch doppelte Umsetzung aus den wässerigen Lösungen der Alkalisalze erhalten.

Ebenso fällt mit salpetersaurem Silber das Silbersalz als weisser, käsiger Niederschlag aus der Lösung des Ammoniumsalzes. Es zersetzt sich das-

selbe sowohl am Licht wie beim Erhitzen auf 100° C.

Auch das Ammoniumsalz verliert bei 100° C. einen Teil seines Ammoniaks.

Paratolyloxyessigsaurer Aethylester:

$$\overset{1}{C}H_3\,C_6H_4\,\overset{4}{C}HOH\,COO\,C_2H_5$$

wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die äthylalkoholische Lösung der Säure erhalten.

Nach Zusatz von Wasser schied sich der in Alkohol gelöste Aether als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit aus, welche in Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Aus seiner Lösung wieder abgeschieden, erstarrte der Ester beim Umgiessen dann plötzlich.

Aus Aether umkrystallisirt, gewinnt man ihn in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 77° C. (uncorr.) liegt.

0,2558 gr. des Esters gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,6413 gr. CO_2, entsprechend 0,1749 gr. C und 0,1652 gr. H_2O, entsprechend 0,0183 gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
68.04 % C	68,37 % C
7,21 % H	7,16 % H.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Tolyloxyessigsäure.

2 Mol. Phosphorsuperchlorid wurden mit 1 Mol. der Alkoholsäure in ein Kölbchen gebracht, so dass für beide Hydroxylgruppen disponible Chloratome vorhanden waren. Es trat schon in der Kälte eine Umsetzung ein, welche durch Erwärmen des Gefässes im Oelbade auf 120° bis 130° C. unterstützt wurde.

Beim Erkalten krystallisierte aus der Lösung unverändertes Phosphorpentachlorid aus. Von demselben wurde abgegossen, das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Da die Zersetzung des Säurechlorids schwierig vor sich geht, machte ich die Lösung mit Soda alkalisch, filtrierte ab, behandelte das Natronsalz mit Salzsäure und schüttelte die Säure mit Aether aus.

Eine Prüfung auf Halogen zeigte die Abwesenheit von Chlor: ein Beweis, dass in der erhaltenen Verbindung die Alkoholhydroxylgruppe nicht durch Chlor ersetzt ist. Die weitere Untersuchung dieses Produktes ergab, dass durch die Zersetzung des

Säurechlorids mit Wasser die p-Methylmandelsäure einfach regeneriert ist.

II. Versuch.

Das entwässerte Natronsalz der Säure wurde mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid im Schiessrohr eingeschmolzen, auf eine Temperatur von 150° C. gebracht, bei der die Phosphorchloridverbindung dissociiert.

Nachdem das Gemenge mehrere Stunden der Einwirkung ausgesetzt gewesen war, öffnete ich das Rohr, goss den Inhalt in Wasser und liess einige Zeit damit stehen. Darauf hob ich die überstehende Phosphorsäurelösung ab und behandelte das Säurechlorid mit verdünnter Sodalösung unter Erwärmung auf dem Wasserbade. Nach dem Filtrieren wurde das Natronsalz mit Salzsäure zersetzt und die freie Säure mit Aether extrahiert.

Die erhaltene Verbindung war wiederum mit der angewandten Säure identisch, und also war auch unter diesen Umständen eine Ersetzung der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Chlor n i c h t erfolgt.

III. Versuch.

Ein Versuch, das Reactionsgemisch, das auf gleiche Weise, wie in Versuch II dargestellt war, zu destillieren, misslang gänzlich, da selbst im luftverdünnten Raum bei dieser Operation eine vollständige Verkohlung des Kolbeninhaltes stattfand.

Es ist anzunehmen, dass die Reaction in der Weise eintritt, wie dieselbe bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure[1]) verläuft. Die hiefür aufzustellende Gleichung würde die folgende sein:

$$CH_3\,C_6H_4\,.\,CHOH\,.\,COOH + PCl_5 =$$
$$CH_3\,C_6H_4\,CHOH\,COCl + POCl_3 + HCl.$$

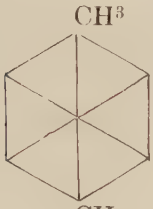
$$CH_3\,C_6H_4\,CHOH\,COCl + POCl_3 =$$
$$CH_3\,C_6H_4\,CHO\,POCl_2\,COCl + HCl.$$

Die Phosphorverbindung in der gleichen Weise, wie die der Salicylsäure, durch Destillation zu isolieren, ist nach Versuch III. infolge der Unbeständigkeit der Säure unmöglich.

Das Trichlorphosphat zerfällt beim Behandeln mit Wasser sofort in die angewandte Alkoholsäure, Phosphorsäure und Salzsäure.

[1]) Annalen 228, pag. 319.

Paratolylessigsäure:



Lässt man auf die p-Tolylglyoxylsäure das stärkste Reductionsmittel Jodwasserstoff einwirken, so tritt weitergehende Reduction ein: es wird der Sauerstoff der Ketoncarbonylgruppe vollständig durch zwei Wasserstoffatome ersetzt und es bildet sich die Tolylessigsäure.

Man bringt die Paratolyl-α-Ketoncarbonsäure mit amorphem Phosphor, einigen Jodkrystallen und wenig Wasser, so dass das Gemenge eben durchfeuchtet ist, in einen Kolben mit aufgesetztem Kühler. Bei gelindem Erwärmen im Luftbad beginnt bald eine lebhafte Jodwasserstoffentwickelung, welche längere Zeit im Gange gehalten wird. Das Jod, welches in Form von Jodwasserstoff entweicht, ersetzt man von Zeit zu Zeit.

Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts wird derselbe mit kaltem Wasser behandelt, die erhaltene Lösung abfiltriert und der Rückstand noch mehrere Male damit ausgewaschen. Es geht dabei das Jodphosphonium in Lösung.

Den Rückstand extrahiert man mit Aether und aus dieser Lösung hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers die Paratolylessigsäure als gelblich krystallinische Masse. Dieselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und viel heissem Wasser leicht löslich. Besonders schön krystallisiert sie in langen Nadeln aus dem letzteren Lösungsmittel beim Erkalten desselben.

Sie schmilzt bei 74° — 74,5° C., und es ist bemerkenswerth, dass sie um 2° C. niedriger schmilzt, als die Phenylessigsäure, während die p-Tolyloxyessigsäure und die p-Tolylglyoxylsäure etwa um 28° C. höher liegende Schmelzpunkte als die entsprechenden Phenylderivate haben.

Elementaranalyse.

0,1596 gr. der aus Wasser krystallisierten, getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4225 gr. CO_2, entsprechend 0,1152 gr. C und 0,103 gr. H_2O, entsprechend 0,0114 gr. H.

Berechnet:	Gefunden:
72,00 % C	72,18 % C
6,66 % H	7,14 % H.

Die Salze der Paratolylessigsäure, durch Kochen derselben mit kohlensauren Salzen resp. durch Fällung dargestellt, gleichen in ihrem Aussehen den ihnen entsprechenden Verbindungen der oben beschriebenen Säuren.

Kaliumsalz:

$$\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}H_2\ COOK.$$

Die blättrigen Krystalle zeigten nach dem Trocknen bei 120° C. keine Gewichtsabnahme.

Das

Natriumsalz:

$$\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}H_2\ COO\ Na\ +\ H_2O$$

enthält aus Wasser krystallisiert 1 Mol. H_2O.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,9941 gr. verloren bei 120° C. 0,0927 gr. H_2O, entsprechend 9,32 %.

Berechnet für 1 Mol. 9,47 %.

Calciumsalz:

$$(\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}H_2\ COO)_2\ Ca\ +\ 2\ H_2O.$$

Krystallisiert aus seiner wässerigen Lösung in schuppigen Aggregaten mit 2 Mol. Wasser.

Krystallwasser-Bestimmung.

1,2165 gr. verloren im Trockenschrank bei 120° C. 0,1105 gr. H_2O, entsprechend 9,08 %.

Berechnet für 2 Mol. 9,62 %.

Bariumsalz:

$$(\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}H_2\ COO)_2\ Ba + 2\ H_2O,$$

hinterbleibt in kleinen, farblosen Krystallblättchen nach dem Abdunsten seiner wässerigen Lösung.

Krystallwasser-Bestimmung.

0,5657 gr. nahmen bei 120° C. um 0,0435 gr. = 7,68% ab.

Berechnet für 2 Mol. Krystallwasser 7,64%.

Barium-Bestimmung.

0,2624 gr. des wasserfreien Salzes gaben beim Abglühen und Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,1403 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0824 gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
31,49% Ba.	31,40% Ba.

Der

Aethylester:

$$\overset{1}{C}H_3\ C_6H_4\ \overset{4}{C}H_2\ COO\ C_2H_5$$

bildet eine dickliche, farblose Flüssigkeit, die bei 240° C. destilliert.

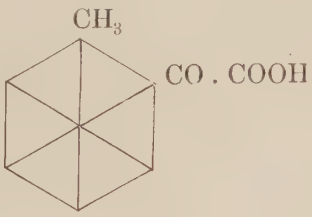
Das Säurechlorid,

mittelst Phosphorsuperchlorid dargestellt, ist nicht unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt desselben scheint bei 150° bis 160° C. zu liegen, bei welcher Temperatur jedoch vollständige Verkohlung des zu destillierenden Gemisches eintritt.

Orthotolyl-α Ketoncarbonsäure.

Claisen und Morley[1]) sind durch Einwirkung von Diphenylquecksilber auf Chloroxalsäureester zu der Phenylglyoxylsäure gelangt.

In derselben Weise habe ich aus Orthoditolylquecksilber und der Oxalsäureverbindung die Orthotolyl-α-Ketoncarbonsäure



erhalten.

Die genannten Verbindungen wurden, im Schiessrohr eingeschmolzen, mehrere Stunden einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt. Den flüssigen Ester trennt man darauf vom festen Rückstand,

[1]) Berl. Ber. XI, 1596.

wäscht diesen mit Aether aus, um auch die letzten Spuren des Esters nicht verloren gehen zu lassen, und verseift letzteren mit Sodalösung.

Nach dem Zersetzen des Natronsalzes mit Säure scheidet sich die Orthotolyl-α-Ketoncarbonsäure als gelbliches Oel ab, welches durch Kochen mit Kalkcarbonat in das Kalksalz übergeführt wurde. Aus der wässerigen Lösung gewinnt man dieses dann in farblosen Krystallschüppchen.

Betreffs der Darstellung der organometallischen Verbindung giebt Ladenburg[1]) an, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Orthobromtoluol und Parabromtoluol vorzugsweise das Paraditolylquecksilber entsteht.

Meine Versuche bestätigen, dass die Umsetzung mit der Orthoverbindung nur in äusserst geringen Mengen vor sich geht, indem sich dabei der Hauptsache nach Orthotolylquecksilberbromid bildet. Ich liess auf das durch Natrium vollständig von dem Isomeren gereinigte Orthobromtoluol verschiedenprocentiges Natriumamalgam bei verschiedenen Temperaturen einwirken und fand, dass man die relativ besten Ausbeuten erhält, falls man 2,5 bis 3procentiges Amalgam anwendet und eine

[1]) Annalen 173, pag. 165.

Temperatur von 110° bis 120° C. nicht überschreitet.

Infolge äusserst geringer Ausbeuten, namentlich auch weil nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO\,Cl \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + Hg\,(C_6H_4\,CH_3)_2 =$$

$$CH_3\,C_6H_4\,CO\,COO\,C_2H_5 + C_6H_4\,CH_3\,Hg\,Cl$$

immer nur die Hälfte von dem Tolylgehalt der Quecksilberverbindung zum Effekt kommt, habe ich weitere Untersuchungen über die Säure unterlassen

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg, im Juli 1887.

K. Kroseberg.